

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004543

International filing date: 15 March 2005 (15.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-089817  
Filing date: 25 March 2004 (25.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 2 5 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 8 9 8 1 7

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

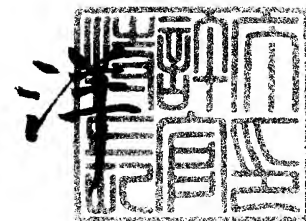
J P 2 0 0 4 - 0 8 9 8 1 7

出 願 人  
Applicant(s): 株式会社カネカ

2 0 0 5 年 4 月 1 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	B040176
【提出日】	平成16年 3月25日
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	H01L 31/04
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府摂津市鳥飼和道 1－8－2 8－3 0 4
【氏名】	多和田 裕子
【発明者】	
【住所又は居所】	兵庫県神戸市西区美賀多台 1－2 W－1 4 0 6
【氏名】	山本 憲治
【特許出願人】	
【識別番号】	000000941
【氏名又は名称】	鐘淵化学工業株式会社
【代表者】	武田 正利
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	005027
【納付金額】	21,000円
【その他】	国等の委託研究の成果に係る特許出願（平成15年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「太陽光発電技術研究開発委託事業」、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの）
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

透光性絶縁基板とその上に堆積された少なくとも酸化亜鉛を含む透明電極層からなる薄膜太陽電池用基板であって、該透光性絶縁基板は該透明電極層側の界面に二乗平均平方根粗さが5～50 nmである微細な表面凹凸を有し、その凸部は曲面からなることを特徴とする薄膜太陽電池用基板。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の薄膜太陽電池用基板であって、前記透明電極層は1  $\mu$  m以上の膜厚を有することを特徴とする薄膜太陽電池用基板。

【請求項 3】

請求項 1 ないし 2 に記載の薄膜太陽電池用基板であって、前記透光性絶縁基板は平滑な表面を有する透光性基体と絶縁性下地層の積層体からなり、該絶縁性下地層は少なくとも酸化珪素からなる微粒子を含み、その微粒子の粒径が10～100 nmであることを特徴とする薄膜太陽電池用基板。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の薄膜太陽電池用基板であって、前記絶縁性下地層は微粒子を含む金属酸化物膜からなることを特徴とする薄膜太陽電池用基板。

【請求項 5】

請求項 1 ないし 4 に記載の薄膜太陽電池用基板を備え、該薄膜太陽電池用基板の前記透明電極層とその上に堆積された少なくとも一つの結晶質光電変換ユニット層および裏面電極層が複数の光電変換セルを形成するように複数の分離溝によって分離されていて、かつそれらの複数のセルが接続用溝を介して互いに電氣的に直列接続されており、前記結晶質光電変換ユニット層に含まれる結晶質光電変換層の厚さは1  $\mu$  m以上であることを特徴とする集積型薄膜太陽電池。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 薄膜太陽電池用基板およびそれを用いた集積型薄膜太陽電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、集積型薄膜太陽電池の性能改善に関し、特に、その高い光電変換効率を維持しつつ集積化による生産歩留りを改善した薄膜太陽電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、太陽電池の低コスト化、高効率化を両立するために原材料が少なくすむ薄膜太陽電池が注目され、開発が精力的に行われている。特に、ガラス等の安価な基板上に低温プロセスを用いて良質の半導体層を形成する方法が低コストを実現可能な方法として期待されている。

【0003】

薄膜太陽電池は、従来のバルクの単結晶や多結晶シリコンを使用した太陽電池に比べて光電変換層を薄くすることが可能であるが、反面、薄膜全体の光吸収が膜厚によって制限されてしまうという問題がある。そこで、光電変換層を含む光電変換ユニットに入射した光をより有効に利用するために、光電変換ユニットに接する透明導電膜あるいは金属層の表面を凹凸化（テクスチャ化）し、その界面で光を散乱した後、光電変換ユニット内へ入射させることで光路長を延長せしめ、光電変換層内での光吸収量を増加させる工夫がなされている。この技術は「光閉じ込め」と呼ばれており、高い光電変換効率を有する薄膜太陽電池を実用化する上で、重要な要素技術となっている。

【0004】

薄膜太陽電池の一例である非晶質シリコン太陽電池は、ガラス等の透明基板上に形成され、透明電極として表面凹凸を有する酸化錫（ $\text{SnO}_2$ ）膜をよく用いている。この透明電極の表面凹凸は、光電変換層内への光閉じ込めに有効に寄与している。しかし、光閉じ込めに有効な表面凹凸を有する透明電極として熱化学気相堆積法（熱CVD法）により $\text{SnO}_2$ 膜を形成したガラス基体は、その透明電極を形成するために約 $550\sim 650^\circ\text{C}$ の高温プロセスを必要とするのでコストが高いという問題がある。また、 $\text{SnO}_2$ 膜は耐プラズマ性が低く、水素を使用した大きなプラズマ密度での光電変換層の堆積環境下では、 $\text{SnO}_2$ 膜が還元されてしまう。 $\text{SnO}_2$ 膜が還元されると黒化し、黒化した透明電極部分で入射光が吸収され、光電変換層への透過光量が減少し、変換効率の低下を招く原因となる。

【0005】

さらに、非晶質シリコン太陽電池は、単結晶や多結晶太陽電池に比べ、初期光電変換効率が低く、さらに光劣化現象により変換効率が低下するという問題がある。そこで、薄膜多結晶シリコンや微結晶シリコンのような結晶質シリコンを光電変換層として用いた結晶質シリコン薄膜太陽電池が、低コスト化と高効率化とを両立可能なものとして期待され、検討されている。なぜなら、結晶質シリコン薄膜太陽電池は、非晶質シリコンの形成時に用いられるプラズマCVD法にて低温形成でき、さらに光劣化現象がほとんど生じないからである。また、非晶質シリコン光電変換層が長波長側において $800\text{nm}$ 程度の波長の光を光電変換し得るのに対し、結晶質シリコン光電変換層はそれより長い約 $1200\text{nm}$ 程度の波長の光までを光電変換することができる。しかし、非晶質シリコンの形成時に用いられる堆積条件よりも大きなプラズマ密度が必要であり、 $\text{SnO}_2$ 膜を透明電極に用いた場合は、大幅な変換効率向上は困難であった。

【0006】

なお、本願明細書における、「結晶質」、「微結晶」の用語は、部分的に非晶質を含んでいるものも含んでいるものとする。

【0007】

一方、酸化亜鉛（ $\text{ZnO}$ ）は、透明導電膜材料として広く用いられている $\text{SnO}_2$ あるいは酸化インジウム錫（ITO）よりも安価であり、また耐プラズマ性が高いという利点

を有しており、薄膜太陽電池用透明導電膜材料として好適である。

#### 【0008】

例えば、特許文献1に開示されているZnO膜の形成方法は、200℃以下の低温有機金属CVD法（低温MOCVD法）ゆえ、熱CVD法に比べて低温で凹凸を有する薄膜が形成でき、スパッタ法に比べて1桁以上速い製膜速度にて製膜が可能であり、原料の利用効率も高いことから、形成方法の面でも薄膜太陽電池にとって好ましい。従って、薄膜結晶質太陽電池の光電変換効率を高めるために、特許文献1に開示されているような低温形成ZnOを用い、その表面凹凸形状による光閉じ込め効果を利用した薄膜太陽電池の高効率化が検討されている。

#### 【0009】

ところで、電力用太陽電池のように高電圧で高出力を生じ得る大面積の薄膜太陽電池を製造する場合、大きな基板上に形成された薄膜太陽電池を複数個直列接続して用いるのではなく、歩留りを良くするために大きな基板上に形成された薄膜太陽電池を複数のセルに分割し、それらのセルを直列接続して集積化するのが一般的である。特に、ガラス基板側から光を入射させるタイプの薄膜太陽電池においては、ガラス基板上に順次半導体層を形成した後、ガラス基板上の透明導電性酸化物（TCO）電極の抵抗による損失を低減するために、レーザスクライプ法でその透明電極を所定幅の短冊状に加工し、その短冊状の長手方向に直行する方向に各セルを直列接続して集積化するのが一般的である。

#### 【0010】

図1において、集積型薄膜太陽電池の典型的な一例の素子面が模式的な平面図で示されている。図2は、図1中において楕円2Aで囲まれた領域の拡大された断面構造を模式的に示している。そして、図3は図2中において楕円3Aで囲まれた領域のより詳細な積層構造をさらに拡大した模式的な断面図で示している。

#### 【0011】

図1～3に示されているような集積型薄膜太陽電池の製造においては、矩形の光電変換領域を形成するために十分な大きさを有する透光性絶縁基板100として一般にガラス基板が用いられる。ガラス基板上には透明電極層102として、たとえば厚さ700nmのSnO<sub>2</sub>膜が熱CVD法にて形成される。透明電極層102はレーザスクライプで幅約100μmの透明電極分離溝103を形成することによって、約10mmの幅Wを有する短冊状透明電極に分離される。スクライプ後の残滓は水または有機溶媒を用いた超音波洗浄で除去される。なお、洗浄方法としては、粘着剤や噴射ガスなどを用いて残滓を除去する方法も可能である。さらに光電変換ユニット層110を形成後、半導体層分割溝104によって、複数の短冊上の半導体領域に分割される。なお、この半導体層分割溝104は互いに隣接するセル間で透明電極102と裏面電極120を電氣的に接続するために利用されるものなので、部分的にスクライプの残滓が残っていても問題とならず、超音波洗浄は省略されてもよい。引き続き、裏面電極層120が形成されると、半導体層分離溝104は接続用溝として働き、裏面電極120はその接続用溝を介して短冊状透明電極102へ電氣的に接続される。

#### 【0012】

裏面電極層120は半導体層110と同様のレーザスクライプによってパターニングされ、半導体層110とともに裏面電極層120を局所的に吹き飛ばすことによって複数の裏面電極分離溝105が形成された後に超音波洗浄される。これによって複数の短冊状光電変換セルが形成され、それらのセルは接続用溝を介して互いに電氣的に直列接続されていることになる。最後に、薄膜太陽電池の裏面側は封止樹脂（図示せず）が付与されて保護される。

【特許文献1】特開2000-252501号公報

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0013】

上記のような結晶質光電変換層を含む集積型薄膜太陽電池において、低温形成された透

明電極 102 を用いた場合、裏面電極分離溝 105 をレーザスクライプで形成した後の超音波洗浄時に、分離溝近傍の多数の領域で膜の剥がれが生じやすくなっていることを本発明者は見出した。このような膜の剥がれにおいては、薄膜太陽電池の面積が大きくなるにしたがって剥がれる面積が増加する傾向にある。また、スクライプ後既に膜剥がれが発生する場合もある。そして、このような膜剥がれが発生すると、当然薄膜太陽電池の性能低下の原因となる。

#### 【0014】

本発明は本発明者が見出したこのような課題に鑑みてなされたものであり、集積型薄膜太陽電池の大面积化において、集積型薄膜太陽電池の高い発電効率を維持しつつ、その集積化を容易にするとともに生産歩留りを改善し得る薄膜太陽電池用基板を提供することを主要な目的としている。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0015】

上記課題を解決するために、本発明の薄膜太陽電池用基板は、透光性絶縁基板とその上に堆積された少なくとも ZnO を含む透明電極層を有し、該透光性絶縁基板は該透明電極層側の界面に二乗平均平方根粗さ (RMS) が 5 ~ 50 nm である微細な表面凹凸を有し、その凸部は曲面からなることを特徴としている。

#### 【0016】

特に、透明電極層が 1  $\mu$ m 以上の膜厚を有する場合、上記透光性絶縁基板を使用すれば、厚い透明電極層中の内部応力によって生じる透光性絶縁基板からの膜剥がれを抑制する効果が明確である。

#### 【0017】

さらに上記透光性絶縁基板が主としてガラス等の平滑な表面を有する透光性基体からなる場合、透明電極層側の微細な凹凸は、粒径が 10 ~ 100 nm である少なくとも酸化珪素からなる微粒子を含む絶縁性下地層によって形成されることが好ましい。加えて、上記絶縁性下地層は微粒子を金属酸化物で覆う膜であることが、透光性絶縁基板との接着強度の点から好ましい。

#### 【0018】

また、本発明に係る集積型薄膜太陽電池は、上記薄膜太陽電池用基板上に少なくとも一つの結晶質光電変換ユニット層を備えた複数の光電変換セルを形成するように複数の分離溝によって分離されていて、かつそれらの複数のセルが接続用溝を介して互いに電氣的に直列接続されており、結晶質光電変換ユニット層に含まれる結晶質光電変換層が 1  $\mu$ m 以上の厚さに堆積されていることを特徴としている。

#### 【発明の効果】

#### 【0019】

本発明によれば、集積型薄膜太陽電池の膜剥がれを抑制する効果を発揮でき、かつ高い光電変換効率を有する薄膜太陽電池用基板を安価に提供できる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0020】

図 4 において、本発明の一実施形態による集積型薄膜太陽電池が模式的な断面図で示されている。この薄膜太陽電池は、透光性基体 101 上に順じ堆積された絶縁性下地層 106、透明電極層 102、結晶質光電変換ユニット層 110、裏面電極層 120 を含んでいる。そして、結晶質光電変換ユニット層 110 は、順に堆積された一導電型層 111、実質的に真性半導体の結晶質光電変換層 112、および逆導電型層 113 を含んでいる。この薄膜太陽電池に対しては、光電変換されるべき太陽光 ( $h\nu$ ) は透光性基体 101 側から入射される。

#### 【0021】

図 4 の薄膜太陽電池においては、透光性基体 101 および絶縁性下地層 106 によって透光性絶縁基板 100 が構成されているが、単体で構成されていてもよく、透光性絶縁基板 100 の透明電極層 102 側に凸部が曲面である微細な凹凸を有していればよい。しか

し、透光性基体 101 として用いられる汎用のガラス板やフィルムは平滑な表面を有しているため、研磨する方法では微細な凹凸を均一に有する表面を得ることが難しく、大面積化はより困難である。従って、本発明の剥離防止効果のある微細な表面凹凸を備えた透光性絶縁基板 100 としては、平滑な表面を有している透光性基体 101 上に絶縁性下地層 106 を形成し、その絶縁性下地層 106 によって微細な表面凹凸を付与するのが好ましい。絶縁性下地層 106 によって形成される微細な表面凹凸の RMS は 5 ~ 50 nm であることが好ましく、10 ~ 40 nm であることがより好ましい。なぜなら、RMS が小さすぎれば、平滑な表面に近い形状であるため、表面の微細な凹凸による密着性の十分な改善効果が得られず、大きすぎればその上に形成される薄膜太陽電池に電気的および機械的な欠陥を生じさせる原因となり、太陽電池の光電変換効率が低下するからである。

#### 【0022】

また、透光性絶縁基板 100 に形成される微細な凹凸の凸部は曲面からなるのが好ましい。凸部が曲面であることによって、その上に順次堆積される薄膜の結晶成長の際、絶縁性下地層 106 の形状を起点とする結晶粒界の増加を防止でき、薄膜の電気特性の低下を抑えられるからである。

#### 【0023】

なお、透光性絶縁基板 100 は光入射側に位置することから、より多くの太陽光を透過させて光電変換層に吸収させるために、できるだけ透明であることが好ましい。同様の意図から、太陽光 (h $\nu$ ) の光入射面における光反射ロスを低減させるように、基板の光入射面に無反射コーティングを行うことによって、薄膜太陽電池の高効率化が図れ得る。

#### 【0024】

本発明において形成される絶縁性下地層 106 は、少なくとも酸化珪素 (SiO<sub>2</sub>) からなる微粒子を含むことが好ましい。なぜなら、SiO<sub>2</sub> は屈折率が透明導電層よりも低く、ガラス等の透光性基体 101 に近い値を有するからである。また、SiO<sub>2</sub> は透明度が高いため、光入射側に使用する材料として好適である。さらに、絶縁性下地層 106 の屈折率を調整する目的で、SiO<sub>2</sub> に加え、酸化チタン (TiO<sub>2</sub>)、酸化アルミニウム (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化インジウム錫 (ITO)、酸化ジルコニウム (ZrO<sub>2</sub>)、またはフッ化マグネシウム (MgF<sub>2</sub>) 等の微粒子を含んでもよい。なお、絶縁性下地層 106 における表面凹凸の二乗平均平方根粗さを 5 ~ 50 nm とするためには、用いられる微粒子の粒径を 10 ~ 100 nm とすることが好ましい。

#### 【0025】

微粒子を含む絶縁性下地層 106 を透光性基体 101 の表面に形成させる方法は特に限定されないが、溶媒を含んだバインダー形成材料と共に塗布する方法が望ましい。微粒子同士、および微粒子と透光性基体 101 の間の付着強度を向上させる役割を果たす接着層は、長期信頼性や光電変換層形成条件 (特に温度) に対する耐久性を考慮すると無機材料が好ましい。具体的には、シリコン酸化物、アルミニウム酸化物、チタン酸化物、ジルコニウム酸化物およびタンタル酸化物などの金属酸化物が挙げられる。特に、ガラス基板に SiO<sub>2</sub> 微粒子を付着させる場合、同じシリコンを主成分とするシリコン酸化物を接着層に使用すると、シリサイド結合の形成により付着力が強固であり、透明性も良く、屈折率も基板や微粒子に近いので、好ましい。

#### 【0026】

基体 101 の表面に上記塗布液を塗布する方法としては、ディッピング法、スピンコート法、バーコート法、スプレー法、ダイコート法、ロールコート法、フローコート法等が挙げられるが、微粒子が緻密な下地層を均一に形成するにはロールコート法が好適に用いられる。塗布操作が完了したら、直ちに塗布薄膜を加熱乾燥する。このようにして形成した膜は、微粒子を含んでいるため、凸部の形状は曲面からなり、凹凸の高さも比較的揃っている。従って、後に形成される透明電極層 102 や薄膜光電変換ユニット層 110 への電気的または機械的な短絡を生じさせることがない。

#### 【0027】

また、透光性基体 101 としてソーダライムガラスを用いた場合は、ガラスからのアル



カリ成分が透明電極層 1 0 2 や光電変換ユニット層 1 1 0 へ侵入することを防ぐために、アルカリバリア膜として絶縁性下地層 1 0 6 を利用することができる。加えて、透明電極層 1 0 2 を形成した薄膜太陽電池用基板は、透明薄膜の積層体であるため、光の干渉による色むらが発生しやすくなる。その色むらを防止するために、絶縁性下地層 1 0 6 と透明電極層 1 0 2 の間には屈折率の異なる薄膜を複数層組合せたものを介在させてもよい。

#### 【0028】

透光性絶縁基板上に配置される透明電極層 1 0 2 の材料としては、光電変換ユニット層 1 1 0 と接する面に少なくとも ZnO を含む透明導電性酸化膜を用いることが好ましい。なぜなら、ZnO は 2 0 0 °C 以下の低温でも光閉じ込め効果を有するテクスチャが形成でき、かつ耐プラズマ性の高い材料であるため、結晶質光電変換ユニット 1 1 0 を有する薄膜太陽電池に好適だからである。例えば、本発明の薄膜太陽電池用基板の ZnO 透明電極層 1 0 2 は、基体温度が 2 0 0 °C 以下で減圧条件下の C V D 法にて形成され、粒径が概ね 5 0 ~ 5 0 0 nm で、かつ凹凸の高さが概ね 2 0 ~ 2 0 0 nm の表面凹凸を有する薄膜であることが薄膜結晶質太陽電池の光閉じ込め効果を得る点で好ましい。なお、ここでいう基体温度とは、基体が製膜装置の加熱部と接している面の温度のことをいう。

#### 【0029】

透明電極層 1 0 2 が ZnO を主とする薄膜のみで構成されている場合、ZnO 膜の平均厚さは 0 . 5 ~ 5 μm であることが好ましく、1 ~ 3 μm であることがより好ましい。なぜなら、ZnO 膜が薄すぎれば、光閉じ込め効果に有効に寄与する凹凸を十分に付与すること自体が困難となり、また透明電極として必要な導電性が得にくく、厚すぎれば ZnO 膜自体による光吸収により、ZnO を透過し光電変換ユニットへ到達する光量が減るため、効率が低下するからである。さらに、厚すぎる場合は、製膜時間の増大によりその製膜コストが増大する。

#### 【0030】

この透明電極層 1 0 2 において、集積化される複数の光電変換セルに対応する複数の領域に分離するために、レーザスクライブによって分離溝 1 0 3 が形成される。これらの分離溝 1 0 3 は、図 2 の紙面に直交する方向に直線状に延びている。

#### 【0031】

分離溝 1 0 3 が形成された透明電極層 1 0 2 の上には、結晶質光電変換ユニット層 1 1 0 が形成される。結晶質光電変換ユニット層 1 1 0 には一導電型層 1 1 1、真性結晶質光電変換層 1 1 2 および逆導電型層 1 1 3 が含まれる。光電変換ユニット層は図示したように単体としてもよいが、複数のユニットを積層してもよい。結晶質光電変換ユニット層 1 1 0 としては、太陽光の主波長域 ( 4 0 0 ~ 1 2 0 0 nm ) に吸収を有するものが好ましく、例えば結晶質シリコン系薄膜を光電変換層 1 1 2 としたユニットが挙げられる。また、「シリコン系」の材料には、シリコンに加え、シリコンカーバイドやシリコンゲルマニウムなど、シリコンを 5 0 % 以上含む半導体材料も該当するものとする。

#### 【0032】

結晶質シリコン系薄膜光電変換ユニット層 1 1 0 は、例えば p i n 型の順にプラズマ C V D 法により各半導体層を積層して形成される。具体的には、例えば導電型決定不純物原子であるボロンが 0 . 0 1 原子% 以上ドーピングされた p 型微結晶シリコン系層 1 1 1、光電変換層となる真性結晶質シリコン層 1 1 2、および導電型決定不純物原子であるリンが 0 . 0 1 原子% 以上ドーピングされた n 型微結晶シリコン系層 1 1 3 をこの順に堆積すればよい。しかし、これら各層は上記に限定されず、例えば p 型層として非晶質シリコン系膜を用いてもよい。また p 型層として、非晶質または微結晶のシリコンカーバイド、シリコンゲルマニウムなどの合金材料を用いてもよい。なお、導電型 ( p 型、n 型 ) 微結晶シリコン系層の膜厚は 3 nm 以上 1 0 0 nm 以下が好ましく、5 nm 以上 5 0 nm 以下がさらに好ましい。

#### 【0033】

真性結晶質光電変換層 1 1 2 である真性結晶質シリコン層は、プラズマ C V D 法によって基体温度 3 0 0 °C 以下で形成することが好ましい。低温で形成することにより、結晶粒

界や粒内における欠陥を終端させて不活性化させる水素原子を多く含ませることが好ましい。具体的には、光電変換層の水素含有量は1～30原子%の範囲内にあるのが好ましい。この層は、導電型決定不純物原子の密度が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下である実質的に真性半導体である薄膜として形成されることが好ましい。さらに、真性結晶質シリコン層112に含まれる結晶粒の多くは、透明電極層102側から柱状に延びて成長しており、その膜面に対して(110)の優先配向面を有することが好ましい。真性結晶質シリコン層112の膜厚は光吸収に観点から1 $\mu\text{m}$ 以上が好ましく、結晶質薄膜の内部応力による剥離を抑える観点から10 $\mu\text{m}$ 以下が好ましい。ただし、薄膜結晶質光電変換ユニット110としては、太陽光の主波長域(400～1200nm)に吸収を有するものが好ましいため、真性結晶質シリコン層に代えて、合金材料である結晶質シリコンカーバイド層(例えば10原子%以下の炭素を含有する結晶質シリコンからなる結晶質シリコンカーバイド層)や結晶質シリコンゲルマニウム層(例えば30原子%以下のゲルマニウムを含有する結晶質シリコンからなる結晶質シリコンゲルマニウム層)を形成してもよい。

#### 【0034】

こうして積層された結晶質光電変換ユニット層110は、透明電極層102の場合と同様にレーザスクライブによって形成された半導体層分割溝104によって複数の短冊状の半導体領域に分割される。これらの半導体分割溝104も図2の紙面に垂直な方向に直線状に延びている。

#### 【0035】

レーザバターニングされた半導体層110の上には、裏面電極層120が形成される。裏面電極層120としては、Al、Ag、Au、Cu、PtおよびCrから選ばれる少なくとも一つの材料からなる少なくとも一層の金属層122をスパッタ法または蒸着法により形成することが好ましい。また、光電変換ユニット層110と金属層122との間に、ITO、SnO<sub>2</sub>、ZnO等の導電性酸化物からなる層121を形成するほうが好ましい。この導電性酸化物層121は、光電変換ユニット層110と金属層122との間の密着性を高め、金属層122の光反射率を高め、光電変換ユニット層110の化学変化を防止する機能を有する。

#### 【0036】

裏面電極層120は半導体層110と同様のレーザスクライブによってバターニングされ、半導体層110とともに裏面電極層120を局所的に吹き飛ばすことによって複数の裏面電極分離溝105が形成される。これによって複数の短冊状薄膜太陽電池セルが形成され、それらのセルは接続用溝を介して互いに電氣的に直列接続されていることになる。

#### 【0037】

また、本発明の薄膜太陽電池の一例として、透明電極層102上に非晶質シリコン系光電変換ユニット層と結晶質シリコン系光電変換ユニット層を順に積層したタンデム薄膜太陽電池が挙げられる(図示せず)。非晶質シリコン系光電変換層は約360～800nmの光に感度を有し、結晶質シリコン系光電変換層はそれより長い約1200nmまでの光を光電変換することが可能であるため、光入射側から非晶質シリコン系光電変換ユニット層、結晶質シリコン系光電変換ユニット層の順で配置される太陽電池は、入射光をより広い範囲で有効利用可能な薄膜太陽電池となる。この場合、透明電極層102上に形成される半導体層部分の全体膜厚が厚くなるため、半導体層部分の内部応力が増大する。従って、このような結晶質光電変換ユニットを含むタンデム薄膜太陽電池にも、本発明の薄膜太陽電池用基板は好ましい。

#### 【実施例】

#### 【0038】

以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はその趣旨を超えない限り以下の記載例に限定されるものではない。

#### 【0039】

##### (実施例1)

実施例1として図4に示されるような薄膜太陽電池を作製した。

#### 【0040】

厚み0.7mm、125mm角のガラス基体101上にSiO<sub>2</sub>微粒子を含む絶縁性下地層106を形成した。絶縁性下地層106を形成する際に用いた塗布液は、粒径が50nmの球状シリカ分散液、水、エチルセロソルブの混合液にテトラエトキシシランを加え、更に塩酸を添加してテトラエトキシシランを加水分解させたものを用いた。塗布液を印刷機にてガラス上に塗布した後、90℃で30分乾燥し、その後350℃で5分加熱することにより、表面に微細な凹凸が形成されたガラス基板100を得た。この基板の表面を原子間力顕微鏡（AFM）で観察したところ、微粒子の形状を反映し、凸部が曲面からなる凹凸が確認された。

#### 【0041】

この条件で製膜された絶縁性下地層106のRMSは7.2nmであった。なお、本発明におけるRMSは、一辺が5μmの正方形領域を観察した原子間力顕微鏡（AFM）像から求めている（ISO 4287/1）。このAFM測定にはNano-Rシステム（Pacific Nanotechnology社製）のノンコンタクトモードが用いられた。

#### 【0042】

得られた絶縁性下地層106の上にZnOからなる透明電極層102を形成した。この透明電極層102は、基体温度を180℃に設定し、原料ガスとしてジエチルジnk（DEZ）と水、ドーパントガスとしてジボランガスを供給し、減圧条件下CVD法にて形成している。得られたZnO膜からなる透明電極層102の厚さは1.6μmであり、シート抵抗は8Ω/□程度、ヘイズ率は20%であった。ヘイズ率とは、（拡散透過率/全光線透過率）×100で表されるものである（JIS K7136）。また、この基板の全光線透過率を、ガラス側から光を入射し、分光光度計にて測定した。波長400nm～1200nmの範囲で80%以上の透過率を示した。

#### 【0043】

得られた透明電極層102はレーザスクライブで幅約100μmの透明電極分離溝103を形成することによって、約10mmの幅Wおよび10cmの長さLを有する短冊状透明電極に分離される。スクライブ後の残滓は水を用いた超音波洗浄で除去された。

#### 【0044】

この透明電極層102の上に、厚さ15nmのp型微結晶シリコン層111、厚さ1.5μmの真性結晶質シリコン光電変換層112、及び厚さ15nmのn型微結晶シリコン層113からなる結晶質シリコン光電変換層ユニット110を順次プラズマCVD法で形成した。

#### 【0045】

レーザスクライブにて半導体分割溝104を形成後、裏面電極120として厚さ90nmのAlドーパされたZnO121と厚さ200nmのAg122をスパッタ法にて順次形成した。裏面電極分離溝105をレーザスクライブした後に超音波洗浄したところ、基板上の膜剥がれ領域は確認されなかった。なお、集積化された後の直列接続されたセルの段数は10段であった。

#### 【0046】

以上のようにして得られた集積型シリコン系薄膜太陽電池にAM1.5の光を100mW/cm<sup>2</sup>の光量で照射して出力特性を測定したところ、一段あたりの開放電圧（V<sub>oc</sub>）が0.547V、短絡電流密度（J<sub>sc</sub>）が23.1mA/cm<sup>2</sup>、曲線因子（F.F.）が72.8%、そして変換効率が9.2%であった。

#### 【0047】

##### （実施例2）

実施例2においても、実施例1と同様に集積型結晶質シリコン系薄膜太陽電池を作製した。ただし、実施例1と異なるのは、ガラス基体101として910mm×455mmの面積を有し、かつ厚みが4mmのものを用いた点である。この条件で製膜された絶縁性下地層106のRMSは9.8nmであった。

#### 【0048】

裏面電極分離溝105をレーザスクライブした後に超音波洗浄したところ、基板上の膜剥がれ領域は確認されなかった。なお、集積化された後の直列接続されたセルの段数は48段であった。

#### 【0049】

こうして作製された実施例2の集積型シリコン系薄膜太陽電池にAM1.5の光を $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ の光量で照射して出力特性を測定したところ、一段あたりの $V_{oc}$ が0.541 V、 $J_{sc}$ が $23.6\text{ mA}/\text{cm}^2$ 、F.F.が71.7%、そして変換効率が9.2%であった。

#### 【0050】

実施例2で作製された薄膜太陽電池は、実施例1よりも大きな面積にも関わらず、変換効率を維持できていた。

#### 【0051】

(実施例3)

実施例3においては、実施例2とほぼ同様に集積型シリコン系薄膜太陽電池を作製した。ただし、絶縁性下地層106を形成する際、用いた $\text{SiO}_2$ 微粒子の粒径を80 nmとし、意図的にRMSを大きくした点が異なる。この条件で製膜された絶縁性下地層106のRMSは19.3 nmであった。また、裏面電極分離溝105をレーザスクライブした後に超音波洗浄したところ、基板上の膜剥がれ領域は確認されなかった。

#### 【0052】

得られたシリコン系薄膜太陽電池にAM1.5の光を $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ の光量で照射して出力特性を測定したところ、一段あたりの $V_{oc}$ が0.532 V、 $J_{sc}$ が $24.3\text{ mA}/\text{cm}^2$ 、F.F.が70.5%、そして変換効率が9.1%であった。

#### 【0053】

(実施例4)

実施例4においては、実施例2とほぼ同様に集積型シリコン系薄膜太陽電池を作製した。ただし、絶縁性下地層106を形成する際、用いた $\text{SiO}_2$ 微粒子の粒径を90 nmとし、意図的にRMSを大きくした点が異なる。加えて、真性結晶質シリコン光電変換層112の膜厚を $3.0\text{ }\mu\text{m}$ とした。この条件で製膜された絶縁性下地層106のRMSは23.0 nmであった。また、裏面電極分離溝105をレーザスクライブした後に超音波洗浄したところ、結晶質シリコン光電変換層112を厚くしたにも関わらず、基板上の膜剥がれ領域は確認されなかった。

#### 【0054】

得られたシリコン系薄膜太陽電池にAM1.5の光を $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ の光量で照射して出力特性を測定したところ、一段あたりの $V_{oc}$ が0.529 V、 $J_{sc}$ が $27.6\text{ mA}/\text{cm}^2$ 、F.F.が70.0%、そして変換効率が10.2%であった。

#### 【0055】

(実施例5)

実施例5においては、実施例3と同様の薄膜太陽電池用基板を用いて集積型タンデム薄膜太陽電池を作製した。レーザスクライブされた薄膜太陽電池用基板の透明電極層102上に、プラズマCVD法により、厚さ15 nmのp型非晶質シリコン層、厚さ350 nmの真性非晶質シリコン光電変換層、及び厚さ15 nmのn型微結晶シリコン層からなる非晶質シリコン光電変換ユニット層を形成し、続いて実施例1と同様に結晶質シリコン光電変換ユニット層を形成した。この時の真性結晶質シリコン光電変換層は $2.0\text{ }\mu\text{m}$ の膜厚とした。その後、レーザスクライブにより半導体分割溝104を形成し、裏面電極120として厚さ90 nmのAlドープされた $\text{ZnO}$ 121と厚さ200 nmのAg122をスパッタ法にて順次形成し、裏面電極分離溝105を形成して集積型タンデムシリコン系薄膜太陽電池を得た。

#### 【0056】

得られたシリコン系薄膜太陽電池にAM1.5の光を $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ の光量で照射

して出力特性を測定したところ、一段あたりの $V_{oc}$ が $1.38\text{ V}$ 、 $J_{sc}$ が $13.1\text{ mA/cm}^2$ 、 $F.F.$ が $71.2\%$ 、そして変換効率が $12.9\%$ であった。

#### 【0057】

##### （比較例1）

比較例1は、実施例1とほぼ同様に厚み $0.7\text{ mm}$ 、 $125\text{ mm}$ 角のガラス基体101上に直接 $ZnO$ からなる透明電極層102を形成した。実施例1と比較すると、絶縁性下地層106が存在しない点が異なる。ガラス基体101の表面の $RMS$ は、 $0.5\text{ nm}$ 以下であった。

#### 【0058】

実施例1と同様にレーザスクライブによって分離溝103を形成した透明電極層102の上に、実施例1と同様の厚さ $15\text{ nm}$ のp型微結晶シリコン層111、厚さ $1.5\text{ }\mu\text{m}$ の真性結晶質シリコン光電変換層112、及び厚さ $15\text{ nm}$ のn型微結晶シリコン層113からなる結晶質シリコン光電変換層ユニット110を順次プラズマCVD法で形成した。その後、半導体層分割溝104を形成し、裏面電極層120として厚さ $90\text{ nm}$ の $Al$ ドーパされた $ZnO$ 121と厚さ $200\text{ nm}$ の $Ag$ 122をスパッタ法にて順次形成した。裏面電極層120形成後、レーザスクライブにより裏面電極分離溝105を形成し、超音波洗浄を実施したところ、透明電極層分離溝103近傍にところどころ膜剥がれが発生した。剥がれた面積の合計は、太陽電池の面積に対して約 $6\%$ に相当していた。また、膜が剥がれている部分は導電性が確認されなかったことから、膜剥がれはガラス基体101と透明電極層102の界面で生じていることが判明した。

#### 【0059】

一般に基板上にプラズマCVD法でシリコン薄膜を堆積した場合、その薄膜中には残留歪みによる内部応力が存在する。特に、結晶質シリコン層内では原子が規則的に配列されているので、残留歪みが緩和しにくい傾向にある。したがって、超音波洗浄時の振動のように外的な機械的力が付加された場合に、その外的な力と内部応力とが重畳して結晶質光電変換ユニット層110と透明電極層102との界面近傍で剥離しようとする力が作用すると考えられる。しかし、透明電極層102の表面には比較的大きなテクスチャがあるため、アンカー効果による密着力は比較的強い。そこで、低温形成のために平滑な表面を有する透光性絶縁基板100との密着力が弱い透明電極層102との間で剥離が生じやすいものと考えられる。

#### 【0060】

得られたシリコン系薄膜太陽電池に $AM1.5$ の光を $100\text{ mW/cm}^2$ の光量で照射して出力特性を測定したところ、一段あたりの $V_{oc}$ が $0.499\text{ V}$ 、 $J_{sc}$ が $22.7\text{ mA/cm}^2$ 、 $F.F.$ が $67.1\%$ 、そして変換効率が $7.6\%$ であった。

#### 【0061】

##### （比較例2）

比較例2においては、実施例2とほぼ同様に集積型結晶質シリコン系薄膜太陽電池を作製した。ただし、比較例1と同様にガラス基体101上に透明電極層102を直接形成した点が異なる。従って、透光性絶縁基板100表面の $RMS$ は、 $0.5\text{ nm}$ 以下である。

#### 【0062】

今回は、半導体層分割溝104を形成した時から数ヶ所の膜剥がれが発生しており、裏面電極層120に分離溝105を形成した後では、太陽電池の面積に対して約 $15\%$ に相当する面積が剥がれていた。

#### 【0063】

得られたシリコン系薄膜太陽電池に $AM1.5$ の光を $100\text{ mW/cm}^2$ の光量で照射して出力特性を測定したところ、一段あたりの $V_{oc}$ が $0.473\text{ V}$ 、 $J_{sc}$ が $20.9\text{ mA/cm}^2$ 、 $F.F.$ が $65.7\%$ 、そして変換効率が $6.5\%$ であった。

#### 【0064】

この比較例2では、比較例1と比較してガラス基体のサイズが大きくなったことに加え、ガラス基体が厚くなったことにより、ガラス基体自身の柔軟性が小さくなったため、ガ

ラス基体 101 と透明電極層 102 との間に生じる歪みが増加した結果を反映したものと考えられる。多数の膜剥がれによって、太陽電池特性の全てのパラメータが低下した。

#### 【0065】

##### （比較例 3）

比較例 3 においては、実施例 2 とほぼ同様に集積型結晶質シリコン系薄膜太陽電池を作製した。ただし、絶縁性下地層 106 を形成する際、微粒子成分を添加せずに金属酸化物層のみを形成した点が異なる。この条件で製膜された基板表面の RMS は、 $2.8\text{ nm}$  であった。さらに集積型薄膜太陽電池形成後の膜剥がれの割合は、約 10% であった。

#### 【0066】

得られたシリコン系薄膜太陽電池に AM1.5 の光を  $100\text{ mW/cm}^2$  の光量で照射して出力特性を測定したところ、一段あたりの  $V_{oc}$  が  $0.491\text{ V}$ 、 $J_{sc}$  が  $21.8\text{ mA/cm}^2$ 、 $F.F.$  が 68.6%、そして変換効率が 7.3% であった。

#### 【0067】

##### （比較例 4）

比較例 4 においては、実施例 2 とほぼ同様に集積型結晶質シリコン系薄膜太陽電池を作製した。ただし、絶縁性下地層 106 を形成する際、用いた  $\text{SiO}_2$  微粒子の粒径を  $200\text{ nm}$  とし、意図的に RMS を大きくした点が異なる。この条件で製膜された基板表面の RMS は、 $66.9\text{ nm}$  であった。また、集積型薄膜太陽電池形成後には、膜剥がれが確認されなかった。

#### 【0068】

得られたシリコン系薄膜太陽電池に AM1.5 の光を  $100\text{ mW/cm}^2$  の光量で照射して出力特性を測定したところ、一段あたりの  $V_{oc}$  が  $0.452\text{ V}$ 、 $J_{sc}$  が  $22.0\text{ mA/cm}^2$ 、曲線因子  $F.F.$  が 60.1%、そして変換効率が 6.0% であった。

#### 【0069】

比較例 4 では、膜剥がれが確認されなかったにも関わらず、比較例 1～3 よりも  $E_{ff}$  が低下していた。この原因は、用いた  $\text{SiO}_2$  微粒子の粒径が大きすぎたために、絶縁性下地層 106 の凹凸が大きくなり、その上に形成される  $\text{ZnO}$  透明電極層 102 に欠陥となる結晶粒界を多数生じさせ、結晶質シリコン光電変換ユニット層 110 に機械的、電気的な欠陥を生じさせたためと考えられる。従って、粒径の大きな微粒子を使用して剥離防止機能を有する薄膜太陽電池用基板を作製しようとする、その上に形成する透明電極層 102 の凹凸形状の粒径や高低差も大きくなる傾向にあり、それによって結晶質太陽電池の機械的、電気的な欠陥を引き起こされ易くなることが判明した。

#### 【0070】

表 1 は上述の実施例 1～5 および比較例 1～4 による薄膜太陽電池用基板の主要な特性とそれらを用いた集積型薄膜太陽電池における出力特性の測定結果を示している。

#### 【0071】

【表 1】

	RMS (nm)	粒径 (nm)	結晶質 Si 膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	基板 サイズ (mm)	外観	膜剥がれ 割合 (%)	太陽電池特性			
							Voc (V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	F.F.	Eff. (%)
実施例 1	7.2	50	1.5	125×125	○	0	0.547	23.1	72.8	9.2
実施例 2	9.8	50	1.5	910×455	○	0	0.541	23.6	71.7	9.2
実施例 3	19.3	80	1.5	910×455	○	0	0.532	24.3	70.5	9.1
実施例 4	23.0	90	3.0	910×455	○	0	0.529	27.6	70.0	10.2
比較例 1	0.5 以下	—	1.5	125×125	△	6	0.499	22.7	67.1	7.6
比較例 2	0.5 以下	—	1.5	910×455	×	15	0.473	20.9	65.7	6.5
比較例 3	2.8	—	1.5	910×455	△	10	0.491	21.8	68.6	7.3
比較例 4	66.9	200	1.5	910×455	○	0	0.452	22.0	60.1	6.0
実施例 5	16.1	80	2.0	910×455	○	0	1.38	13.1	71.2	12.9

表 1 の結果から分かるように、実施例 1 ～ 5 のいずれにおいても、膜剥がれは確認され

なかった。比較例 1 ～ 3 では、透光性絶縁基板 1 0 0 と低温形成した透明電極層 1 0 2 間の界面凹凸が小さいために、密着力が不足し、膜剥がれが確認された。透光性絶縁基板 1 0 0 と透明電極層 1 0 2 の間で膜剥がれが生じると、全ての特性パラメータが低下していることがわかる。特に比較例の V o c や F . F . の低下が大きいことから、透光性絶縁基板 1 0 0 と透明電極層 1 0 2 間の膜剥がれは、複数のセルが直列接続する集積型太陽電池構造において、直列抵抗を増加させる原因となることが示されている。また、膜剥がれが生じると、発電層の受光面積が減少することから、J s c の値も低下させる原因となる。

#### 【 0 0 7 2 】

以上詳細に説明したように本発明によれば、安価に製造可能な薄膜太陽電池用基板を用いて、性能の改善された集積型薄膜太陽電池を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【 0 0 7 3 】

【図 1】集積型薄膜太陽電池の典型的な一例の素子面を示す模式的な平面図。

【図 2】図 1 内の楕円 2 A で囲まれた領域における積層構造を拡大して示す模式的な断面図。

【図 3】図 2 中の楕円 3 A で囲まれた領域のより詳細な積層構造をさらに拡大して示す模式的な断面図。

【図 4】本発明に係る薄膜太陽電池の一例を、図 2 中の楕円 3 A で囲まれた領域で拡大して示す模式的な断面図。

#### 【符号の説明】

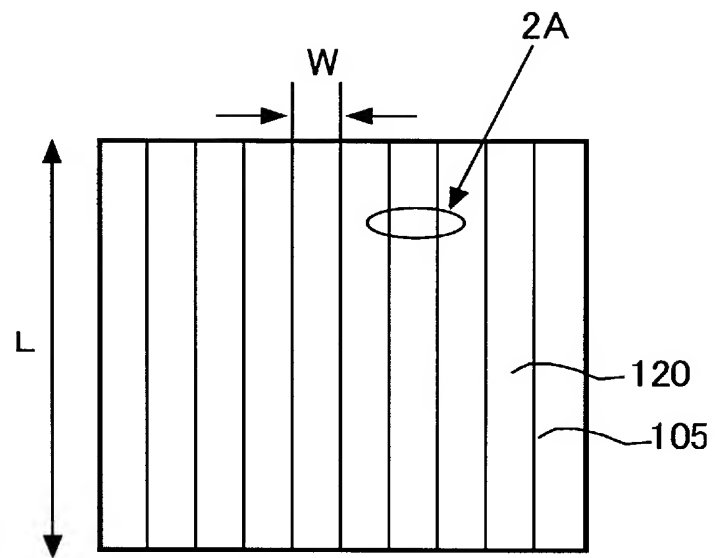
#### 【 0 0 7 4 】

2 A	図 2 に対する領域
3 A	図 3 に対する領域
1 0 0	透光性絶縁基板
1 0 1	透光性基体
1 0 2	透明電極層
1 0 3	透明電極層分離溝
1 0 4	半導体層分割溝
1 0 5	裏面電極層分離溝
1 0 6	絶縁性下地層
1 1 0	結晶質光電変換ユニット層
1 1 1	一導電型層
1 1 2	真性結晶質光電変換層
1 1 3	逆導電型層
1 2 0	裏面電極層
1 2 1	導電性酸化物膜
1 2 2	金属層

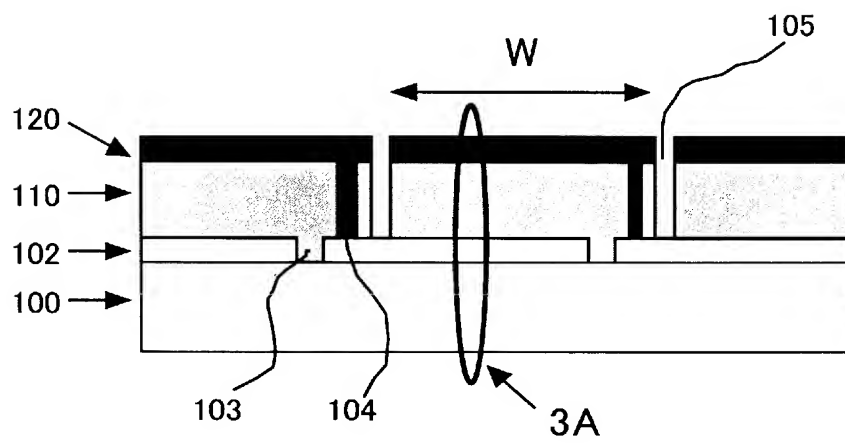


【書類名】 図面

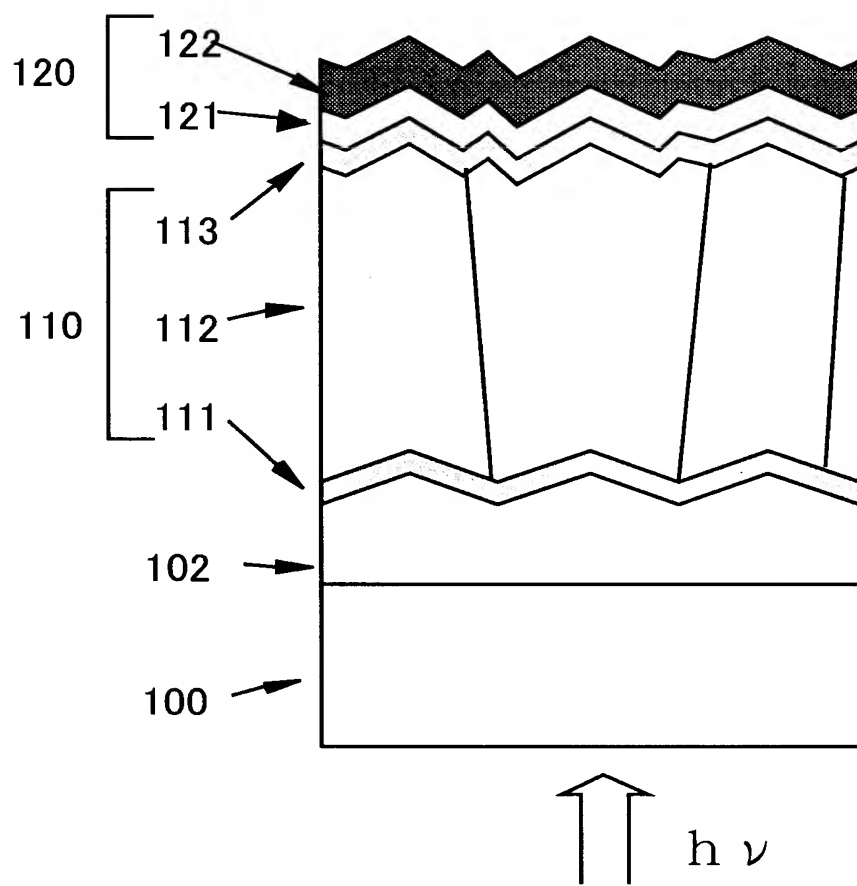
【図 1】



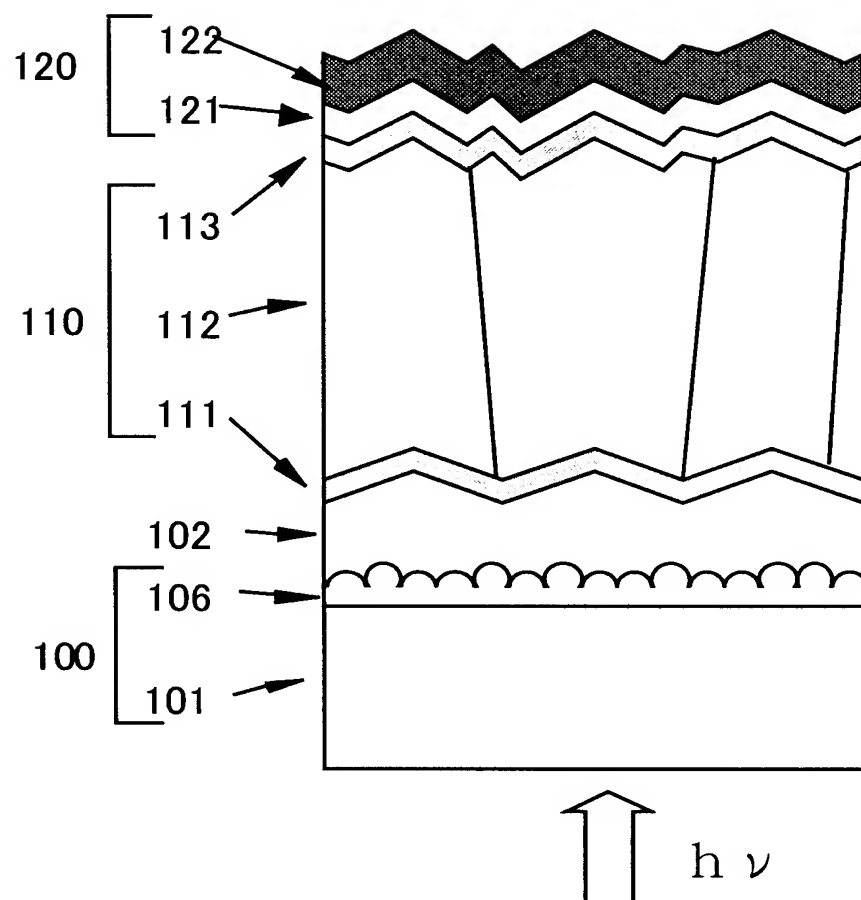
【図 2】



【図 3】



【 図 4 】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、集積型薄膜太陽電池の高い光電変換効率を維持しつつ、その集積化時の生産歩留りを改善する。

【解決手段】 透光性絶縁基板 1 0 0 上に少なくとも酸化亜鉛膜を含む透明電極層 1 0 2 と、少なくとも一つの結晶質光電変換ユニット層 1 1 0 と裏面電極層 1 2 0 が複数の分離溝によって分離されていて、かつそれらの複数のセルが接続用溝を介して互いに電氣的に直列接続された集積型薄膜太陽電池具備した薄膜太陽電池において、透光性絶縁基板 1 0 0 は透明電極層 1 0 2 側の界面に二乗平均平方根粗さが 5 ～ 5 0 n m である微細な表面凹凸を有し、その凸部は曲面からなることを特徴としている。

【選択図】 図 4

## 出願人履歴

0 0 0 0 0 0 9 4 1

19900827

新規登録

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

鐘淵化学工業株式会社

0 0 0 0 0 0 9 4 1

20040901

名称変更

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

株式会社カネカ